

534, 342
Rec'd PCT/PTO 09 MAY 2005

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年1月6日 (06.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/001874 A1

(51) 国際特許分類⁷:

H01J 11/02

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/009506

(22) 国際出願日: 2004年6月29日 (29.06.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-186835 2003年6月30日 (30.06.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宮前 雄一郎 (MIYAMAE, Yuichiro). 青木 正樹 (AOKI, Masaki). 杉

本 和彦 (SUGIMOTO, Kazuhiko). 濑戸口 広志 (SETOGUCHI, Hiroshi). 日比野 純一 (HIBINO, Junichi). 田中 好紀 (TANAKA, Yoshiki).

(74) 代理人: 岩橋 文雄, 外 (IWAHASHI, Fumio et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).

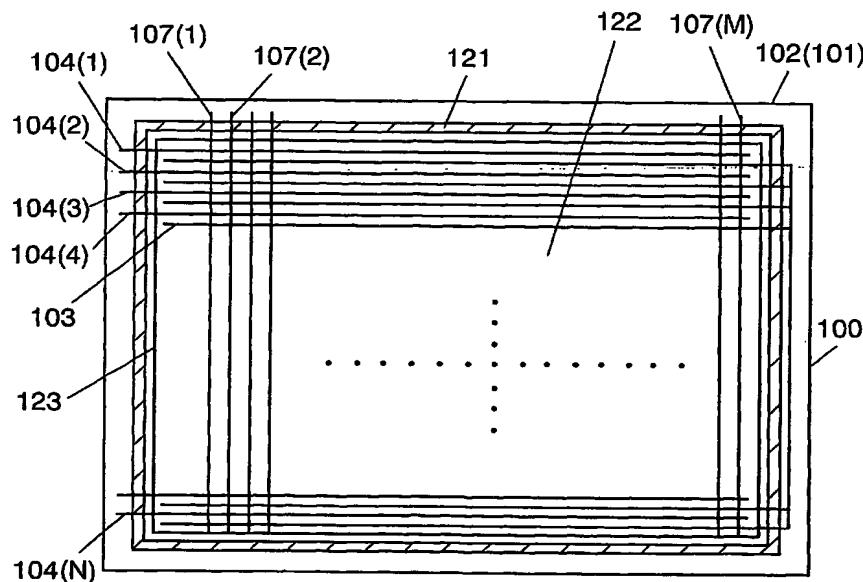
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

[統葉有]

(54) Title: PLASMA DISPLAY

(54) 発明の名称: プラズマディスプレイ装置



(57) Abstract: A plasma display wherein all the charges are positive is disclosed which comprises a green phosphor which hardly adsorbs or reacts with water, carbon monoxide, a carbon dioxide gas or a hydrocarbon. A green phosphor layer is made of a green phosphor composed of at least one material selected among those represented by the general formula $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 \cdot Mn_a$ (wherein M is Zn, Mg, Ca or Sr); the general formula $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 \cdot Tb_y$; the general formula $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 \cdot Ce_y, Tb_y$; the general formula $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3 \cdot Tb_y$; or the general formula $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12} \cdot Tb_y$.

[統葉有]

WO 2005/001874 A1



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 帯電をすべて正にするとともに、水、一酸化炭素、炭酸ガスあるいは炭化水素の吸着や反応の少ない緑色蛍光体を備えたプラズマディスプレイ装置である。一般式 $M_{1-a} (Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$ (ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種)、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a) (Ga_{1-x}Al_x)_3 (BO_3)_4 : Tb_y$ 、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a) (Ga_{1-x}Al_x)_3 (BO_3)_4 : Ce_y, Tb_y$ 、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a) BO_3 : Tb_y$ または一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3 (Ga_{1-x}Al_x)_5 O_{12} : Tb_y$ の中から選ばれる少なくとも一種からなる緑色蛍光体により緑色蛍光体層を形成する。

明細書

プラズマディスプレイ装置

5 技術分野

本発明は、例えばテレビなどの画像表示に用いられるプラズマディスプレイ装置に関する。

背景技術

10 近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル（以下PDPあるいはパネルという）を用いた表示装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

PDPは、いわゆる3原色（赤、緑、青）を加法混色することによりフルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、PDPには3原色である赤（R）、緑（G）、青（B）の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子がPDPの放電セル内で発生する紫外線により励起されて各色の可視光を生成している。

各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば赤色を発光し正（+）に帶電する（Y、Gd） $B_2O_3:Eu^{3+}$ や $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、緑色を発光し負（-）に帶電する $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、青色を発光し正（+）に帶電する $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ などが、例えば、非特許文献であるO plus E (1996年2月 No. 195 pp 99-100) などに開示されている。

また、これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃以上での高温で焼成することにより固相反応されて作製されることが、例えば、

非特許文献である蛍光体ハンドブック（P 219、225 オーム社）などに開示されている。

また、従来の蛍光体の赤色、緑色、青色の組み合わせにおいて、緑色のみが負（-）に帯電しており、そのため蛍光体上に蓄えられる電荷量が赤色、
5 青色と大きく異なり、放電ミスが起こり易い。そこで、帯電量をなるべく赤色、青色に近づけるため正（+）帯電を有する $\text{YBO}_3:\text{Tb}$ と $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ を混合して放電ミスをなくす例が、特開2001-236893号公報に開示されている。また、正（+）帯電を有する $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ 、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Mn}$ と、同じく正（+）帯電を有する（Y、Gd） $\text{BO}_3:\text{Tb}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ の組み合わせによって、放電特性や輝度劣化の改善を図る例が、特開2003-7215号公報に開示されている。

しかしながら、これら従来の蛍光体材料の組み合わせで、PDP中のXeガスを高濃度化して高輝度なPDPを作製する場合、緑色蛍光体については以下に述べる課題がある。

15 青色に $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、緑色に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、赤色に（Y、Gd） $\text{BO}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の組み合わせで作製したパネルは、これらの蛍光体の内、青色蛍光体と赤色蛍光体の表面の電荷は正（+）帯電になっている。しかしながら、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ からなる緑色蛍光体は、蛍光体の製造上 ZnO に対する SiO_2 の割合が、化学量論比（ $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ ）よりも多く（ $1.5\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ ）なっているため、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 結晶の表面が SiO_2 で覆われ、蛍光体表面が負（-）に帯電する。一般にPDPにおいて負（-）に帯電している蛍光体と正（+）に帯電している蛍光体とが混在していると、パネルの駆動時、特に全面点灯後に全面消去を行うと負（-）帯電の蛍光体上にのみマイナスの電荷が残り、表示のための電圧
20 を印加した際に放電バラツキ、あるいは放電が発生しない放電ミスが発生するという課題がある。特に、これらの課題は、PDPの輝度や効率を向上さ
25 る

せるために、放電ガス中のXeの量を5%以上にすると顕著になることがわかった。

また、特に緑色に使用されている $Zn_2SiO_4 : Mn$ はその表面が SiO_2 で覆われているため、非常にガスを吸着しやすい状態になっている。すなわち $Zn_2SiO_4 : Mn$ は水(H_2O)、一酸化炭素(CO)、炭酸ガス(CO_2)、あるいは有機バインダー類の分解物である炭化水素ガス(C_xH_y)を多く吸着している。それらがパネル封着後のエージング工程でガス化してパネル内に放出されてMgOの表面に吸着し、放電特性の悪化につながる。さらに、これらのガスが青色蛍光体である $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ や緑色蛍光体である $Zn_2SiO_4 : Mn$ の表面に吸着して表面反応を起こす。その結果、青色の場合に輝度劣化や色度のy値が上昇し、パネルの色温度が低下し色ずれを起こすという課題があった。

一方、表面が負帯電である緑色蛍光体 $Zn_2SiO_4 : Mn$ と、正帯電の緑色蛍光体である $ReBO_3 : Tb$ (Reは希土類元素: Sc、Y、La、Ce、Gd)とを混合して見かけ上正(+)帯電となるようにし、青色蛍光体、赤色蛍光体はそれぞれ正帯電の $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 、(Y、Gd) $BO_3 : Eu$ を用いる組み合わせとしたパネルが考えられている。この場合、電荷のアンバランスによる放電ミスはある程度改善されているが、Xeガス濃度が高くなると放電ミスが増加する。

また、この場合でも、 H_2O と C_xH_y を吸着し易い Zn_2SiO_4 が存在するので、上述したように、放電中にパネル内に放出される H_2O 、CO、 CO_2 あるいは C_xH_y ガスによってMgOが劣化し、放電のばらつきや放電ミス等の放電特性の悪化が起こる。さらに、これらのガスと $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 、 $Zn_2SiO_4 : Mn$ との表面反応によって、輝度劣化や色ずれが生じると言う課題があった。

また、緑色蛍光体として、負（-）帯電の Zn_2SiO_4 に変えて、すべて正（+）帯電の $BaAl_{12}O_{17}:Mn$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Mn$ 、（Y、Gd） $BO_3:Tb$ 、あるいは $LaPO_4:Tb$ の内のいずれかを組合せて使用し、青色蛍光体に $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 、赤色蛍光体に（Y、Gd） $BO_3:Eu$ や $Y_2O_3:Eu$ を使用する組み合わせであれば、すべて正（+）帯電であるため放電ミスはある程度解決できる。

しかしながら、放電ガス中のXeの量が5%を超えると（特に10%を超えると）、放電電圧が上昇し、それに伴って放電ミスや放電ばらつきが増加するという課題が発生する。また、この放電特性の劣化以外に、これらの緑色蛍光体の内、特に $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ や $BaMgAl_{14}O_{23}:Mn$ は結晶系自体に欠陥が多く存在し、 H_2O や C_xH_y を吸着しやすい。また、 $LaPO_4:Tb$ も結晶系内に PO_4 を有しているため、 H_2O や炭化水素（ C_xH_y ）ガスを吸着しやすい。そのため、パネルのエージング工程中に H_2O や C_xH_y がパネル内に放出され、これらのガスが蛍光体表面で化学反応を起こし、長時間のパネル点灯での輝度劣化が大きくなる。青色や緑色の輝度が劣化すると、全面白表示したときに色温度が低下し、画面が黄色っぽくなるというパネルの色ずれが起こる課題がある。

本発明はこのような課題に鑑みなされたもので、帯電をすべて正（+）にするとともに、 H_2O 、CO、 CO_2 あるいは C_xH_y の吸着や反応の少ない緑色蛍光体を備えたプラズマディスプレイ装置を提供することを目的とする。

発明の開示

この目的を達成するために本発明は、一般式 $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:M_{n_a}$ （ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種）、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ 、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y$ 、 Tb_y 、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$

または一般式 $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}$: Tb_y の中から選ばれる少なくとも一種からなる緑色蛍光体により緑色蛍光体層を構成したものである。

すなわち、輝度が高く、正 (+) 帯電を有し、水や炭化水素ガスと反応しにくい緑色蛍光体として、Zn (Ga_{1-x}Al_x)₂O₄ : Mn、Mg (Ga_{1-x}Al_x)₂O₄ : Mn、Ca (Ga_{1-x}Al_x)₂O₄ : Mn、Sr (Ga_{1-x}Al_x)₂O₄ : Mn、(Y、Gd) (Ga_{1-x}Al_x)₃(BO₃)₄ : Tb、(Y、Gd) BO₃ : Tb、(Y、Gd) (Ga_{1-x}Al_x)₃(BO₃)₄ : Ce、Tb、Y₃(Ga_{1-x}Al_x)₅O₁₂ : Tb、ZnAl₂O₄ : Mn の中から選ばれるいずれか一種の蛍光体、または一種以上を組合せた混合蛍光体を用いたものである。

このような構成によれば、赤色、緑色、青色のすべての蛍光体が正 (+) 帯電のため、蛍光体上に蓄えられる電荷がほぼ等しくなり、アドレス放電時の赤色、緑色、青色の放電ばらつきがなくなることで放電ミスがなくなる。また、これらの緑色蛍光体はAl、Y等の電子放出係数の高い材料を用い、また母体自身が水や炭化水素ガスの吸着量の少ない酸化物で構成されている。そのため、Xeガスの量が5%以上のパネルでも放電電圧の上昇が少なく、Xe分圧を上昇させてもパネル駆動時のアドレス放電の電圧が上昇せずに、さらに放電ミスが少なくなる。

20 図面の簡単な説明

図1は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に用いるPDPの前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図である。

図2は同PDPの画像表示領域の構造を示す斜視図である。

図3は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置のブロック図である。

図4は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に用いるPDPの画像表示領域の構造を示す断面図である。

図5は同PDPの蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図である。

5

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置について図面を参照しながら説明する。

図1は本発明の実施の形態におけるプラズマディスプレイ装置に用いるPDPの前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図であり、図2は同PDPの画像表示領域の構造を示す斜視図である。なお、図1においては、表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かり易くするために一部省略して図示している。

図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板101と、背面ガラス基板102により構成されている。前面ガラス基板101には、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104（N本目を示す場合はその数字を付す）とが形成され、背面ガラス基板102にはM本のアドレス電極107（M本目を示す場合はその数字を付す）が形成されている。前面ガラス基板101と背面ガラス基板102とは、斜線で示す気密シール層121によってシールされている。各電極103、104、107による3電極構造の電極マトリックス構成を有しており、表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点にセルが形成されている。また、前面ガラス基板101と背面ガラス基板102とにより放電空間122が形成され、表示領域123が形成される。

このPDP100は、図2に示すように、前面ガラス基板101の1主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105及び

MgO保護層106が配設された前面パネルと、背面ガラス基板102の1主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109及び蛍光体層110R、110G、110Bが配設された背面パネルとが張り合わされ、この前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放5電ガスが封入された構成である。PDP100は図3に示すPDP駆動装置150に接続されてプラズマディスプレイ装置を構成している。

プラズマディスプレイ装置の駆動時には、図3に示すように、PDP100の各電極に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155を接続している。コントローラ152の制御に従い、点灯させようとするセルにおいて表示スキャン電極104とアドレス電極107とに電圧を印加することによりその間でアドレス放電を行った後に、表示電極103、表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う構成である。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯するもので、この各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

次に、上述したPDP100について、その製造方法を説明する。

前面パネルは、前面ガラス基板101上に、まず各N本の表示電極103及び表示スキャン電極104（図2においては各2本のみ表示している。）20を交互にかつ平行にストライプ状に形成した後、その電極を誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層105の表面にMgO保護層106を形成することによって作製される。表示電極103及び表示スキャン電極104は、銀からなる電極であって、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成される。

誘電体ガラス層105は、酸化鉛系や酸化亜鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度で所定時間、例えば560℃

で20分焼成することによって、所定の層の厚み（約 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）となるよう
に形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えばPbO
（70wt%）、B₂O₃（15wt%）、SiO₂（10wt%）、及びAl₂
O₃（5wt%）と有機バインダー（ α -ターピネオールに10%のエチルセ
5 ルローズを溶解したもの）との混合物が使用される。ここで、有機バインダ
ーとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に、樹
脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用する
ことができる。さらに、こうした有機バインダーに分散剤、例えばグリセル
トリオレートを混入させてもよい。

10 MgO保護層106は、酸化マグネシウム（MgO）からなるものであり、
例えばスパッタリング法やCVD法（化学蒸着法）によって所定の厚み（約
0.5μm）となるように形成される。

背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをス
クリーン印刷し、その後焼成することによってM本のアドレス電極107が
15 列設された状態に形成される。その上に酸化鉛系や酸化亜鉛系のガラス材料
を含むペーストをスクリーン印刷法で塗布して誘電体ガラス層108が形成
され、同じく酸化鉛系や酸化亜鉛系のガラス材料を含む感光性ペーストをス
クリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後、焼成することに
よって隔壁109が形成される。この隔壁109により、放電空間122は
20 ライン方向に一つのセル（単位発光領域）毎に区画される。

図4は、PDP100の断面図である。図4に示すように、隔壁109の
間隙寸法Wは、一定値、例えば32インチ～50インチのHD-TVの場合は
は $130\text{ }\mu\text{m} \sim 240\text{ }\mu\text{m}$ 程度に規定される。そして、隔壁109と隔壁1
09の間の溝に、赤色蛍光体層110Rとして表面が正（+）帯電している
25 酸化イットリウム系赤色蛍光体の蛍光体層が形成され、青色蛍光体層110
Bとして表面が正（+）帯電している β -アルミナ結晶構造を持つ青色蛍光

体の蛍光体層が形成されている。さらに、緑色蛍光体層 110Gとしては、表面が負 (+) 帯電している $M(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn$ (ただし M は、Zn、Mg、Ca、Sr の内のいずれか一種) のアルミニウムを含有するスピネル系の緑色蛍光体と、同じく正 (+) 帯電を有する $(Y_{1-x}Gd_x)_2BO_3 : Tb$ 、 $(Y_{1-x}Gd_x)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Tb$ 、 $(Y_{1-x}Gd_x)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Ce$ 、 Tb 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12} : Tb$ のイットリア含有のアルミニン酸塩系の緑色蛍光体の内の少なくとも一つ、あるいはこれらを混合した蛍光体の蛍光体層が形成されている。これらの蛍光体層は、各蛍光体粒子を用い有機バインダーによりペースト状とした各蛍光体インキを隔壁内に塗布し、これを 500°C 程度の温度で焼成して有機バインダーを焼失させ、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層 110R、110G、110B を形成している。この蛍光体層 110R、110G、110B のアドレス電極 107 上における積層方向の厚み L は、各色蛍光体粒子の平均粒径の 8 ~ 25 倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度 (発光効率) を確保するためには、蛍光体粒子が最低でも 8 層、好ましくは 20 層程度積層された厚みを保持することが望ましい。それ以上の厚みの場合、蛍光体層の発光効率はほとんど飽和してしまうとともに、放電空間 122 の大きさを十分に確保できなくなるからである。

このようにして作製された前面パネルと背面パネルとは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介在させ、450°C 程度で 15 分間焼成して気密シール層 121 を形成させることにより封着される。そして、一旦放電空間 122 内を高真空、例えば、 $1.1 \times 10^{-4} Pa$ に排気した後、放電ガス、He-Xe 系、Ne-Xe 系、He-Ne-Xe 系、Ne-Kr-Xe 等の不活性ガスを Xe の分圧 5% 以上で所定の圧力 (50 ~ 80 KPa)

a) で封入することによってPDP100が作製される。次にこのパネルを放電電圧175V、放電周波数200KHzの条件下で5時間のエージングを行い完成させる。

図5は、蛍光体層110R、110G、110Bを形成する際に用いるインキ塗布装置200の概略構成図である。図5に示すように、インキ塗布装置200は、サーバ210、加圧ポンプ220、ヘッダ230を備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ220によりヘッダ230に加圧されて供給される。ヘッダ230にはインキ室230a及びノズル240が設けられており、加圧されてインキ室230aに供給された蛍光体インキは、ノズル240から連続的に吐出されるよう構成されている。このノズル240の口径Dはノズルの目づまり防止のため30μm以上とし、かつ塗布の際の隔壁からのみ出し防止のために隔壁109間の間隔W（約130μm～200μm）以下である30～130μmに設定される。

ヘッダ230は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッダ230を走査させるとともにノズル240から蛍光体インキ250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板102上の隔壁109間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は25℃において、1500～50000CPの範囲に保たれている。

なお、上記サーバ210には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ230は、インキ室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機械加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。

また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えばフォトリソ法、スクリーン印刷法及び蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法などの種々の方法を利用することができる。

蛍光体インキは、各色蛍光体粒子と、バインダーと、溶媒とが混合されて、
5 1500～50000センチポアズ（C P）となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤（0.1～5 wt %）等を添加してもよい。

この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、 $(Y, Gd)_{1-x}BO_3 : Eu_x$ 、または $Y_{2-x}O_3 : Eu_x$ で表される化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成するY元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Y元素に対するEu元素の置換量Xは、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。
15

緑色蛍光体としては、表面が正に帶電したスピネル系の $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_{2}O_4 : Mn_a$ （ただし、MはZn、Mg、Ca、Srであり、aの好ましい範囲は $0.01 \leq a \leq 0.06$ 、xの好ましい範囲は、 $0.1 \leq x \leq 1.0$ である）あるいは、イットリア系の $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3BO_3 : Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Ce_y$ 、 Tb_y 、 $Y_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12} : Tb$ で表される化合物及びこれら蛍光体の混合物が用いられる。
20

ここでGaに対するAlの置換量x、Yに対するGdの置換量a、Yに対するTbの置換量yはそれぞれ、 $0.1 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.4$ の範囲となることが好ましい。
25

青色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、または $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ は、その母体材料を構成するBa元素の一部がEuあるいはSrに置換された化合物である。ここで、Ba元素に対するEu元素の置換量xは $0.03 \leq x \leq 0.2$ が望ましく、yは $0.1 \leq y \leq 0.5$ の範囲となることが好ましい。

これらの蛍光体の合成方法については後述する。蛍光体インキに調合されるバインダーとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い（インキの $0.1 \sim 10\text{wt\%}$ を混合）、溶媒としては、 α -ターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダーとして、PMAやPVAなどの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

本実施の形態においては、蛍光体粒子は、固相焼成法、水溶液法、噴霧焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。次にこれらの蛍光体粒子の製造について述べる。

まず青色蛍光体について述べる。

最初に $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の青色蛍光体について述べる。

まず、混合液作製工程において、原料となる、硝酸バリウムBa(NO_3)₂、硝酸マグネシウムMg(NO_3)₂、硝酸アルミニウムAl(NO_3)₃、硝酸ユーロピウムEu(NO_3)₃をモル比が $1-X:1:10:X$ ($0.03 \leq X \leq 0.25$) となるように混合し、これを水性媒体に溶解して水和混合液を作製する。この水性媒体にはイオン交換水や純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒（メタノール、エタノールなど）が含まれていても使用することができる。

次に水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレープなどの加圧しながら加熱することが

できる装置を用い、高圧容器中で所定温度（100～300℃）、所定圧力（0.2～10 MPa）の下で水熱合成（12～20時間）を行い蛍光体粉体を作成する。

次に、この粉体を還元雰囲気下（例えば水素を5%、窒素を95%含む雰5 気）で、所定温度、所定時間（例えば、1350℃で2時間）焼成し次にこれを分級することにより所望の青色蛍光体 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を得ることができる。次に水や炭化水素ガスの吸着サイトを減少させるために、酸素－窒素中700～1000℃でアニールすることによりEuの2価の一部を3価にして酸素欠陥を取り除く処理をする。

10 また、この水和混合物をノズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によっても青色蛍光体を作製することができる。

次に $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の青色蛍光体について述べる。

この蛍光体は、上述した $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ と原料が異なるのみで固相反応法で作製する。以下、その使用する原料について説明する。原料15 として、水酸化バリウム $Ba(OH)_2$ 、水酸化ストロンチウム $Sr(OH)_2$ 、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、水酸化ユーロピウム $Eu(OH)_2$ を必要に応じたモル比となるように秤量する。これらをフラックスとしての AlF_3 と共に混合し、所定の温度（1300～1400℃）で所定時間（12～20時間）焼成することにより、Mg、
20 Alを4価のイオンで置換した $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の蛍光体粒子を得ることができる。この方法により、蛍光体粒子の平均粒径は、0.1～3.0 μm程度のものが得られる。

次にこれを例えば水素5%、窒素95%の還元雰囲気下において、1000～1600℃の温度で2時間焼成した後、空気分級機によって分級して蛍25 光体粉体を作製する。次に、これを水や炭化水素ガスの吸着サイトをなくす

ために、酸素－窒素中 700～1000℃でアニールし、Euの2価の一部を3価にして酸素欠陥を取り除く。

なお蛍光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、Ba、Sr、Mg、Al、Eu等の元素を含む有機金属化合物、例えば金属アルコキシドやアセチルアセトン等を用いて蛍光体を作製することもできる。
5

次に、 $(M(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn)$ 、 $(Y_{1-x}Gd_x)Al_3(BO_3)_4 : Tb$ の緑色蛍光体について述べる。

まず、スピネル系の $M(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn$ について述べる。発光物質であるMnは、M(Mは、Zn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種)
10 と置換するため、化学式は $(M_{1-a}Mn_a)(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4$ と記述される。

ここで、MがZnの場合について述べる。固相法で作製する場合の原料である、酸化亜鉛ZnO、酸化ガリウムGa₂O₃、酸化アルミニウムAl₂O₃と、発光物質である炭酸マンガンMnO₂を、その組成が $(Zn_{1-a}Mn_a)(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4$ となるように、必要に応じた酸化物のモル比とa、xの値を
15 決めて配合し、次に、少量のフラックス(AlF₃、NH₄F)とこれらの配合物を混合する。次に、これを950～1300℃の温度で空气中で2時間焼成する。また、MがMg、Ca、Srの場合も同様にして蛍光体を作製する。次に、これを凝集物がほぐれる程度に軽く粉碎後、窒素中あるいは窒素－水素中900～1200℃で焼成する。これを粉碎した後、水や炭化水素
20 ガスの吸着サイトを低減するために、酸素あるいは酸素－窒素中で500～900℃でアニールして酸素欠陥を取り除き、正に帯電する緑色蛍光体を作製する。

また、イットリウム系緑色蛍光体を作製する場合は、スピネル系と同様にして、原料となる酸化イットリウム(Y₂O₃)、酸化ガドリニウム(Gd₂O₃)、
25 酸化ガリウム(Ga₂O₃)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化硼素(B₂O₃)、及び発光物質である酸化テルビウム(Tb₂O₃)をそれぞれの蛍光体

の組成に応じて配合し、少量のフランクスと共に混合した後、900～1300℃の空気中で4時間焼成する。次に、これを凝集物がほぐれる程度に軽く粉碎した後、これを窒素中あるいは窒素－水素中で900～1200℃で焼成して粉碎する。その後、水や炭化水素ガスの吸着サイトを低減するため5に、酸素あるいは酸素－窒素中で500～900℃でアニールして酸素欠陥を取り除き、正に帯電する緑色蛍光体を作製する。

次に $(Y, Gd)_{1-x}BO_3 : Eu_x$ の赤色蛍光体について説明する。

混合液作製工程において、原料となる、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と水硝酸ガドリニウム $Gd_2(NO_3)_3$ とホウ酸 H_3BO_3 と硝酸ユーロピウム $Eu_2(NO_3)_3$ とを混合し、モル比が $1 - X : 2 : X$ ($0.05 \leq X \leq 0.20$) となるように混合する。ここで Y と Gd の比は 65 対 35 となるようにしている。次にこれを空気中で 1200～1350℃で 2 時間熱処理した後、分級して赤色蛍光体を得る。赤色は空気中で焼成しているため、酸素－窒素中でアニールしなくても酸素欠陥が比較的少ないが、分級工程で欠陥が生じ15することがあるため、さらにアニールすることが好ましい。

次に $Y_{2-x}O_3 : Eu_x$ の赤色蛍光体について説明する。

混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と硝酸ユーロピウム $Eu_2(NO_3)_3$ とを混合し、モル比が $2 - X : X$ ($0.05 \leq X \leq 0.30$) となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作製する。次に、水和工程において、この水溶液に対して例えばアンモニア水溶液などの塩基性水溶液を添加し水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器中に入れ、例えばオートクレープを用いて高圧容器中で温度 100～300℃、圧力 0.2～10 MPa の条件下で 3～12 時間水熱合成25を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行い、所望の $Y_{2-x}O_3 : Eu_x$ の蛍光体粉体が得られる。

次に、この蛍光体を空気中で1300～1400℃で2時間アニールした後分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により得られる蛍光体は、粒径が0.1～2.0μm程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性に優れた蛍光体層を形成するのに適している。なお、これら赤色蛍光体は空気中で焼成するため、酸素欠陥が少なくしたがって、水や炭化水素ガスの吸着も少ない。

上述のように、本発明においては、緑色蛍光体として、表面が正に帯電したZn_{(Ga_{1-x}Al_x)₂O₄}:Mn、Mg_{(Ga_{1-x}Al_x)₂O₄}:Mn、Ca_{(Ga_{1-x}Al_x)₂O₄}:Mn、Sr_{(Ga_{1-x}Al_x)₂O₄}:Mnなどのスピネル系の緑色蛍光体を用いた。また、同じく正(+)帯電を有する(Y_{1-x}Gd_x)₂BO₃:Tb、(Y_{1-x}Gd_x)₂Al₃(BO₃)₄:Tb、(Y_{1-x}Gd_x)₂Al₃(BO₃)₄:Tb、(Y_{1-x}Gd_x)₂Al₃(BO₃)₄:Ce、Y₃Al₅Ga₂O₁₂:Tbのイットリヤ含有の緑色蛍光体を用いている。

従来のZn₂SiO₄:Mnの緑色蛍光体は、負に帯電しているため、蛍光体工程中でノズルの目づまりが起こりやすく、また緑色を発光させたときの輝度は低下する傾向があった。しかしながら、本発明における緑色蛍光体を使用すれば、蛍光体塗布工程中のノズルの目づまりがなく、またパネルの色ずれや輝度劣化及びアドレス放電ミスもなく、白表示の輝度も向上させることができる。

以下、本発明の蛍光体を用いたPDPをプラズマディスプレイ装置に適用し、その性能を評価した。上記実施の形態に基づく蛍光体サンプルを作製し、そのサンプルを用いたPDPをプラズマディスプレイ装置に適用し性能評価実験を行った。

作製した各プラズマディスプレイ装置は、42インチの大きさを持ち(リピッチ150μmのHD-TV仕様)、誘電体ガラス層の厚みは20μm、MgO保護層の厚みは0.5μm、表示電極と表示スキャン電極の間の距離

は0.08mmとなるように作製した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを5%以上90%以下で混合したガスであり、放電ガスとして66.5KPaの圧力で封入したものである。

それぞれのPDPに用いた蛍光体サンプルの組み合わせの一覧を表1に示す。

10

15

20

25

【表1】

試料番号	緑色蛍光体の種類と組み合わせさせ $Zn_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$ $a=0.01, x=0.5$	青色蛍光体の種類	赤色蛍光体の種類
1	$Zn_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$ $a=0.01, x=0.5$	$BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$	$(Y, Gd) BO_3 : Eu$
2	$Zn_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$ $a=0.02, x=1.0$	"	"
3	$Ca_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$ $a=0.04, x=1.0$	"	"
4	$Mg_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$ $a=0.03, x=0.5$	"	"
5	$Zn_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$ $a=0.03, x=0.5$	$(Ba, Sr) MgAl_{10}O_{17} : Eu$	$Y_2O_3 : Eu$
6	$Sr_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$ $a=0.03, x=1$	"	"
7	試料番号1と $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Tb_y$ $a=0, x=0.1, y=0.02$ の混合 (比率 45:55)	"	"
8	試料番号2と $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Tb_y$ $a=0.5, x=0.5, y=0.3$ の混合 (比率 45:50)	"	"
9	試料番号3と $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Ce_y, Tb_y$ $a=0.9, x=1, y=0.02$ の混合 (比率 50:50)	"	"
10	試料番号4と $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Tb_y$ $a=0, x=1, y=0.4$ の混合 (比率 40:60)	"	"
11	試料番号5と $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Tb_y$ $a=0.5, x=0.8, y=0.1$ の混合 (比率 40:60)	"	"
12	試料番号6と $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12} : Tb_y$ $a=0.5, x=1, y=0.03$ の混合 (比率 30:60)	$BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$	$(Y, Gd) BO_3 : Eu$
13	試料番号4と $(Y_{1-a-y}Gd_a) BO_3 : Tb_y$ $a=0.5, y=0.03$ の混合 (比率 40:60)	"	"
14*	$Zn_2SiO_4 : Mn$ と $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3BO_3 : Tb_y$ $a=0.5, x=1, y=0.03$ の混合 (比率 50:50)	"	"
15*	$BaAl_{12}O_{19} : Mn$ と $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3BO_3 : Tb$ $a=0.5, x=1, y=0.03$ の混合 (比率 50:50)	"	"
16*	$Zn_2SiO_4 : Mn$	"	"
17*	$BaMgAl_{14}O_{23} : Mn, Eu$	"	"
18*	$BaAl_{12}O_{19} : Mn$	"	"
19*	$BaAl_{12}O_{19} : Mn$ と $LaPO_4 : Tb$ の混合 (比率 50:50)	"	"

*試料番号1~19は比較例

サンプル1～6の蛍光体粒子は、緑色蛍光体として正に帶電するスピネル系の $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$ （ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか）を、青色蛍光体として $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ を、そして赤色蛍光体として $(Y, Gd)BO_3 : Eu$ を用いている。また、それぞれのa、xの値及びMの種類も表1に示す。

サンプル7～13の蛍光体粒子は、緑色蛍光体として正に帶電するスピネル系の $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn$ （ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか）と、イットリア系の $(Y_{1-b-y}Gd_b)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Tb_y$ 、 $(Y_{1-b-y}Gd_b)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Tb_y$ 、 $(Y_{1-b-y}Gd_b)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Ce_y$ 、 $(Y_{1-b-y}Gd_b)(Ga_{1-x}Al_x)_3(O_{12}) : Tb_y$ 及び $(Y_{1-b-y}Gd_b)BO_3 : Tb_y$ との内の一種との混合蛍光体を用いている。また、青色蛍光体として $BaSrMgAl_{10}O_{17} : Eu$ を、赤色蛍光体として $Y_2O_3 : Eu$ を用いている。また、それぞれのa、x、b、yの値及びMの種類も表1に示す。

比較例としてのサンプル14～19の緑色蛍光体は、 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 、 $BaAl_{12}O_{17} : Mn$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23} : Eu$ 、 Mn 、 $LaPO_4 : Tb$ の内のいずれか一種が入った蛍光体である。また、青色蛍光体には $BaSrAl_{10}O_{17} : Eu$ を、赤色蛍光体には $Y_2O_3 : Eu$ を用いている。また、それぞれの蛍光体組成を表1に示す。

これらのサンプルに対して以下の実験を行った。

（実験1）

作製されたサンプル1～13及び比較サンプル14～19の緑色蛍光体について、還元鉄粉に対する帶電量を調べるプローオフ法を用いてその帶電量を測定した。測定は、照明学会誌 第76巻第10号 平成4年 P P 16～27に記載の方法を用いた。その結果 $Zn_2SiO_4 : Mn$ が含まれるサン

プル14、16は、負に帯電しているがそれ以外のサンプルは正の帯電であることが明確となった。

(実験2)

作製したパネル中の蛍光体（青、緑、赤）を取り出し、水、CO、CO₂ 5あるいは炭化水素の吸着量をTDS（昇温脱離ガス質量分析法）にて測定した。試料は作製したパネル内の蛍光体を100mg採取し、それを室温から600℃まで昇温して、出てきた水及び炭化水素ガスの総量を測定するとともに、サンプル1の水及び炭化水素系ガスの量を1とて規格化し、サンプル2～19の水及び炭化水素ガスの量とを相対比較した。

10 (実験3)

パネル製造工程後のパネルの輝度（全白、緑、青、赤）及び色温度を輝度計を用いて測定した。

(実験4)

パネルを点灯したときの全白表示時の輝度劣化、色温度測定は、PDPに15電圧175V、周波数200kHzの放電維持パルスを500時間連続して印加し、その前後におけるパネル輝度色温度を測定した。そこから輝度劣化変化率（<〔印加後の輝度－印加前の輝度〕／印加前の輝度> * 100）と色温度の変化率を求めた。また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像を見てちらつきがあるかないかで判断し、1ヶ所でもあればありとして20いる。

これら実験1～4の緑色の輝度及び輝度劣化変化率、アドレスミスの有無についての結果を表2に示す。

【表2】

試料番号	蛍光体の水及び炭化水素の吸着量比(100mg中)試料番号1を基準		放電維持電圧185V, 200kHz 1000時間後のパネルの輝度変化率(%)全白表示				185V, 200kHzの放電維持パルス1000時間印加後の緑色の輝度変化率(%)				アドレス放電時のアドレスミス及びノズルの目つまりの有無			
	水	炭化水素	Xe 5%	Xe 10%	Xe 20%	Xe 60%	Xe 5%	Xe 10%	Xe 20%	Xe 60%	Xe 5%	Xe 10%	Xe 20%	Xe 60%
1	1	1	-2.5	-2.4	-2.4	-2.2	-2.3	-2.2	-2.1	-2	なし	なし	なし	なし
2	1.1	1.3	-2.9	-2.7	-2.5	-2.3	-2.7	-2.5	-2.3	-2.1	〃	〃	〃	〃
3	1.2	1.2	-3	-2.9	-2.7	-2.6	-2.9	-2.5	-2.1	-1.9	〃	〃	〃	〃
4	1.1	1.2	-3.1	-3	-2.8	-2.5	-3	-2.7	-2.4	-1.6	〃	〃	〃	〃
5	0.9	0.8	-2.3	-2.3	-2.5	-2.2	-2.2	-2.1	-2.4	-1.8	〃	〃	〃	〃
6	1.1	1	-2.6	-2.5	-2.5	-2.3	-2.4	-2.3	-2.3	-2.0	〃	〃	〃	〃
7	0.8	0.7	-2.2	-2.4	-2.1	-2	-2	-2.2	-2	-1.7	〃	〃	〃	〃
8	0.6	0.7	-2	-1.9	-1.8	-1.5	-1.8	-1.6	-1.5	-1.2	〃	〃	〃	〃
9	0.7	0.5	-2.1	-2	-2	-1.8	-1.9	-1.7	-1.7	-1.5	〃	〃	〃	〃
10	0.6	0.6	-1.9	-1.8	-1.6	-1.5	-1.6	-1.5	-1.3	-1.0	〃	〃	〃	〃
11	0.7	0.8	-2.2	-2	-2.1	-1.8	-1.9	-1.7	-1.8	-1.6	〃	〃	〃	〃
12	0.7	0.6	-2.2	-1.9	-1.8	-1.6	-1.8	-1.7	-1.6	-1.1	〃	〃	〃	〃
13	0.5	0.6	-1.5	-1.6	-1.4	-1.3	-1.2	-1.3	-1.2	-1	〃	〃	〃	〃
14*	2.4	2.6	-4.1	-4	-3.8	-3.5	-4	-2.8	-3.5	-3.3	あり	あり	あり	あり
15*	2.4	2.6	-4.6	-4.5	-4.3	-4.1	-4.3	-4.2	-4.1	-3.9	なし	〃	〃	〃
16*	2.5	2.6	-4.8	-4.6	-4.7	-4.5	-4.5	-4.3	-4.6	-4.2	あり	〃	〃	〃
17*	3.2	3.4	-5.4	-5.3	-5.3	-5.2	-5.2	-5	-5.1	-5.1	なし	〃	〃	〃
18*	4.2	4.1	-5.9	-5.6	-5.5	-5.1	-5.5	-5.2	-5	-5	〃	〃	〃	〃
19*	4	4.2	-5.1	-5.2	-5.3	-5	-4.9	-5	-5.1	-4.8	〃	〃	〃	〃

*試料番号14~19は比較例

表2に示すように、比較サンプル14~19の緑色蛍光体は、サンプル14が、 $Zn_2SiO_4 : Mn$ と $(Y, Gd)BO_3 : Tb$ の組み合わせ、サンプル15が $BaAl_{12}O_{19} : Mn$ と $(Y, Gd)BO_3$ の組み合わせ、サンプル

1 6 が Zn_2SiO_4 : Mn、サンプル 1 7 が $BaMgAl_{14}O_{23}$: Eu、Mn、
 サンプル 1 8 が $BaAl_{12}O_{19}$: Mn、サンプル 1 9 が $BaAl_{12}O_{17}$: Mn
 と $LaPO_4$: Tb の組み合わせであり、青色蛍光体に $BaSrMgAl_{10}O_{17}$: Eu を使用したサンプルである。そのためこれらの蛍光体に水や炭化水
 素系ガスが多く吸着している。特に、水の吸着が本発明の実施の形態と比較
 して 2 ~ 5 倍多く、絶対量は水の 1 / 5 ~ 1 / 10 であるが、炭化水素系ガ
 スも 2 ~ 5 倍多くなっている。

したがって、比較例 1 4 ~ 1 9 は放電中に緑色や青色の輝度が大きく低下
 し、Xe 分圧が 10 % を超えると特にアドレスミスが多発する。特に、サン
 プル 1 6、1 8 は緑色に Zn_2SiO_4 : Mn、 $BaAl_{12}O_{17}$ を単独で使用し
 ているため、水や炭化水素系ガスの吸着が多く、アドレスミスと共に紫外線
 (147 nm) や放電維持パルスによる輝度劣化が特に大きい。

これに対し、サンプル 1 ~ 1 3 の緑色、青色、赤色の組み合わせパネルは、
 すべて紫外線 (147 nm) や維持放電パルスによる各色の輝度変化率が少
 なく、色温度の低下やアドレスミスあるいは蛍光体塗布時のノズルの目づま
 りもない。これは、従来の水や炭化水素が吸着し易い緑色蛍光体に変えて、
 A 1 を含有するスピネル結晶構造の $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4$: Mn、あるいは、Y
 を含有する $(Y_{1-b-y}Gd_b)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4$: Tb_y、 $(Y_{1-b-y}Gd_b)(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}$: Tb_y、
 $(Y_{1-b-y}Gd_b)BO_3$: Tb_y を単独あるいは混合して使
 用することで、パネル中の水や炭化水素の発生が抑制され、放電による輝度
 劣化や、MgO の変質によるアドレスミスがなくなったためである。

産業上の利用可能性

以上述べてきたように本発明によれば、各色蛍光体結晶の帶電状態を正に
 し、特に緑色蛍光体に水分や炭化水素の吸着の少ない A 1 や、Y を母体とす

るスピネル系やイットリア系の蛍光体粒子で、緑色蛍光体層を構成することによって、パネル中のXe分圧が高くなっても、パネルの輝度及び色温度の低下がなく、アドレスミスのない、信頼性の高いパネルを実現することができるので、大画面表示装置などに有用である。

請求の範囲

1. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体が、一般式 $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$ （ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種）、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Tb_y$ 、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Ce_y, Tb_y$ 、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3 : Tb_y$ または一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12} : Tb_y$ の中から選ばれる少なくとも一種からなる蛍光体であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。
2. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体が、一般式 $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$ （ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種）よりなる蛍光体と、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Tb_y$ または $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Ce_y, Tb_y$ よりなる蛍光体との混合蛍光体であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。
3. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置で

5 あって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体が、一般式 $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_{2}O_4 : Mn_a$ （ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種）よりなる蛍光体と、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3BO_3 : Tb_y$ よりなる蛍光体との混合蛍光体であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

4. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置で
10 あって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体が、一般式 $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_{2}O_4 : Mn_a$ （ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種、）よりなる蛍光体と、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3(Ga_{1-x}Al_x)_{5}O_{12} : Tb_y$ よりなる蛍光体との混合蛍光体であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

15

5. 一般式 $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_{2}O_4 : Mn_a$ （ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種）において、aが $0.01 \leq a \leq 0.0$

6. xが $0.1 \leq x \leq 1$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のプラズマディスプレイ装置。

20

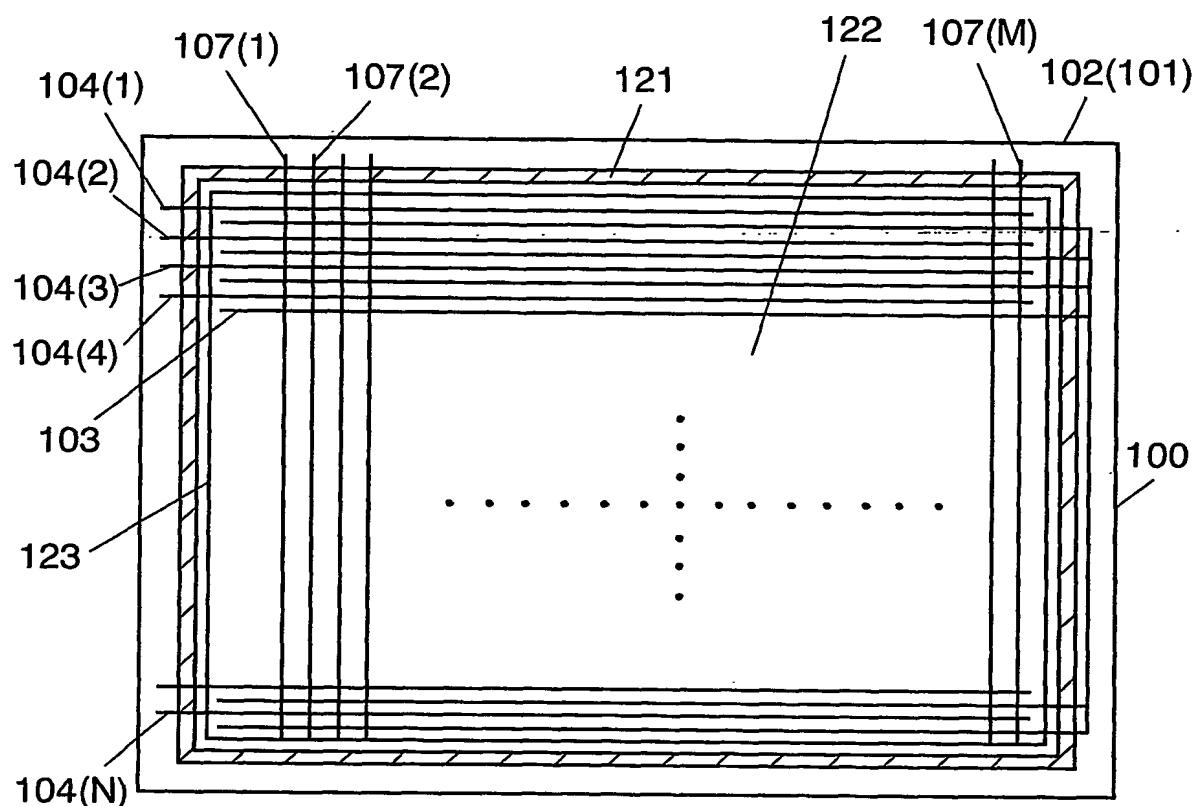
6. 一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Tb_y$ または $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4 : Ce_y, Tb_y$ において、aが $0 \leq a \leq 1$ 、xが $0.1 \leq x \leq 1$ 、yが $0.02 \leq y \leq 0.4$ であることを特徴とする請求項1または2に記載のプラズマディスプレイ装置。

25 7. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて

発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体、青色蛍光体及び赤色蛍光体を有し、前記緑色蛍光体がスピネル系あるいはイットリア系の蛍光体、もしくはスピネル系とイットリア系の混合系の蛍光体であり、前記青色蛍光体が $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ あるいは $BaSrMgAl_{10}O_{17}:Eu$ の蛍光体であり、前記赤色蛍光体が $Y_2O_3:Eu$ あるいは $(Y, Gd)BO_3:Eu$ の蛍光体であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

1/5

FIG. 1



2/5

FIG. 2

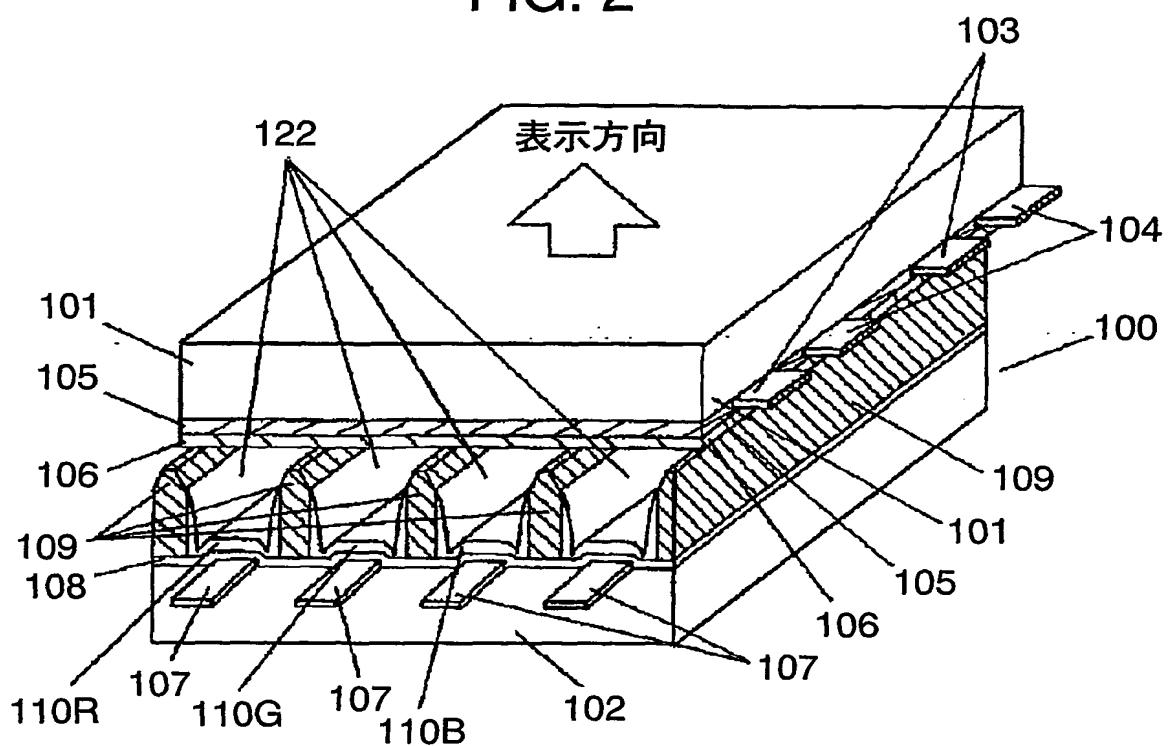
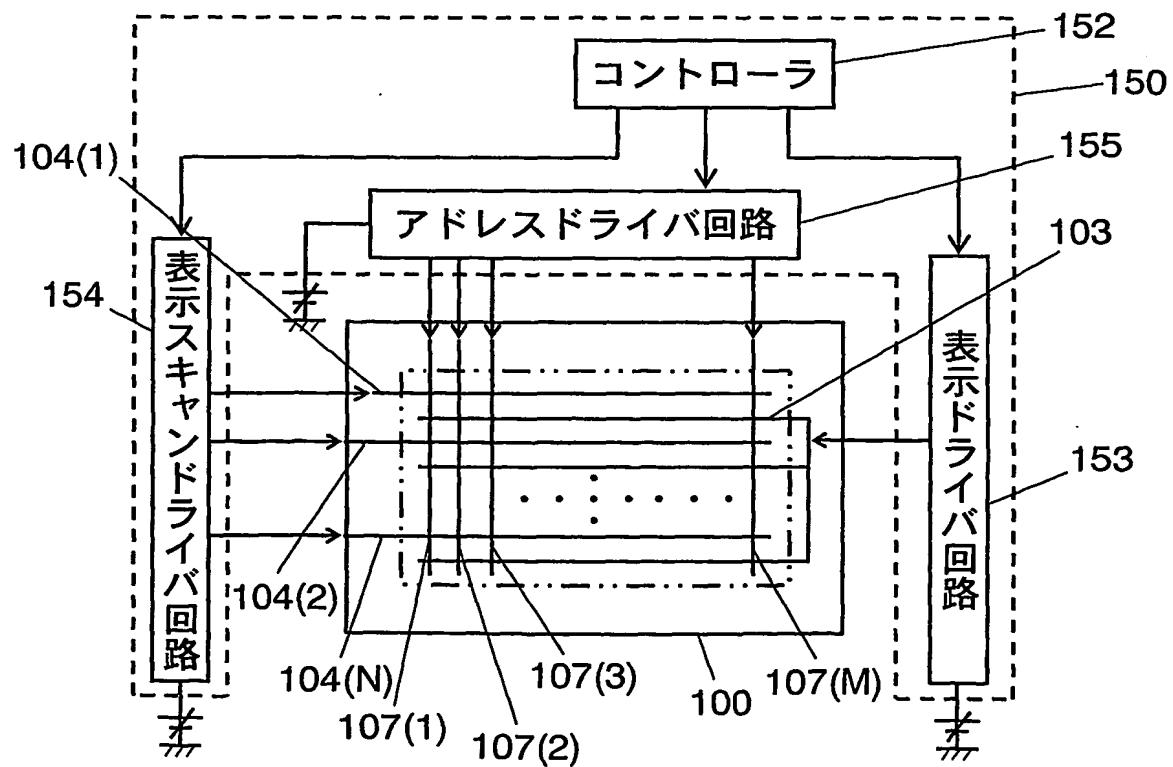
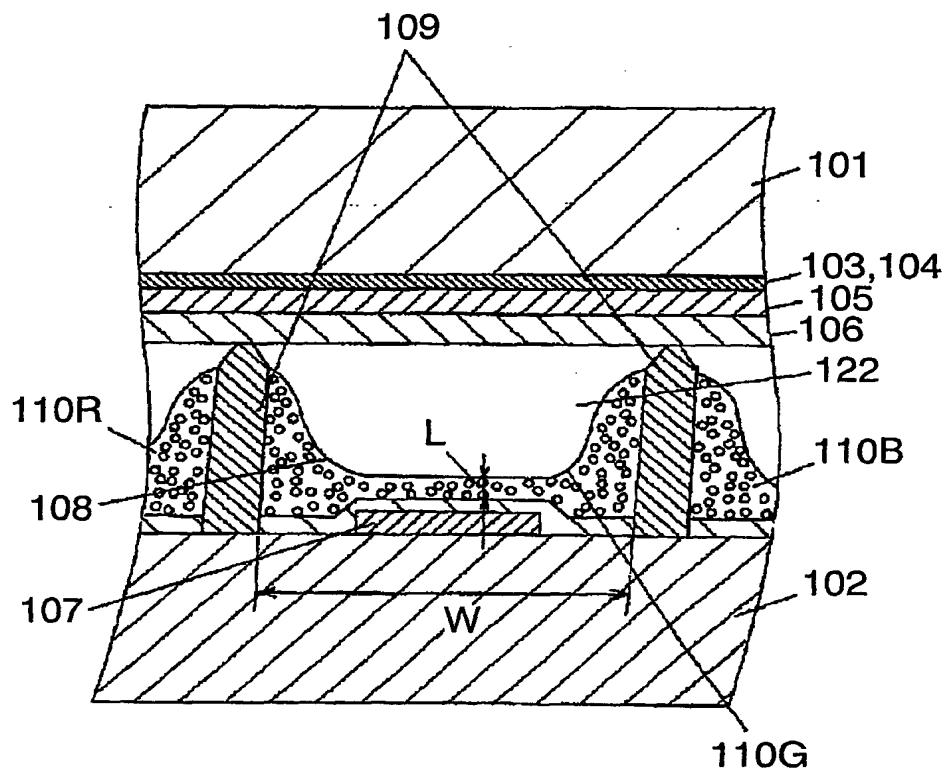


FIG. 3



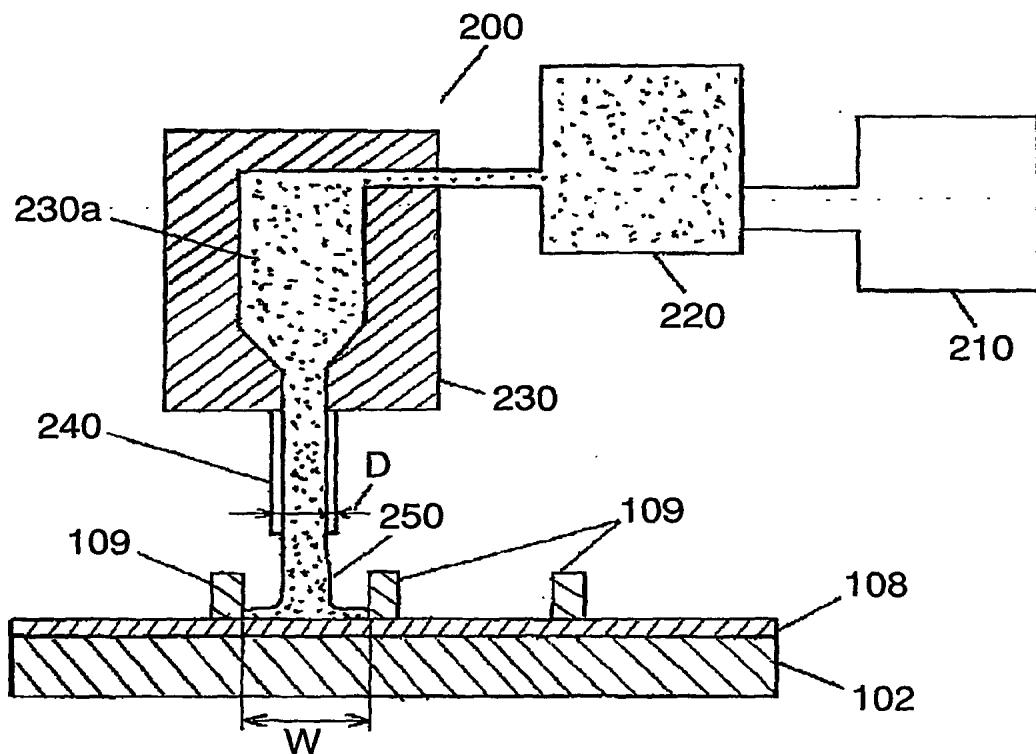
3/5

FIG. 4



4/5

FIG. 5



図面の参照符号の一覧表

- 100 PDP
101 前面ガラス基板
102 背面ガラス基板
103 表示電極
104 表示スキャン電極
105 誘電体ガラス層
106 MgO保護層
107 アドレス電極
108 誘電体ガラス層
109 隔壁
110R 萤光体層（赤）
110G 萤光体層（緑）
110B 萤光体層（青）
122 放電空間
150 PDP駆動装置
152 コントローラ
153 表示ドライバ回路
154 表示スキャンドライバ回路
155 アドレスドライバ回路
200 インキ塗布装置
210 サーバ
220 加圧ポンプ
230 ヘッダ
230a インキ室
240 ノズル

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01J11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01J11/02Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-88126 A (Kasei Optonix, Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98), Claim 1; Par. No. [0001]; all drawings (Family: none)	1,5 2-4,6,7
X Y	JP 2001-335777 A (Toshiba Corp.), 04 December, 2001 (04.12.01), Claims 1, 2; Par. No. [0050]; all drawings & US 2002/0041145 A1	1,6,7 2
X Y	JP 2002-279907 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 27 September, 2002 (27.09.02), Par. No. [0039]; all drawings & US 2002/0113542 A1	1 3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 September, 2004 (22.09.04)Date of mailing of the international search report
12 October, 2004 (12.10.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2004/009506
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-142005 A (Hitachi, Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), Claim 4; Par. No. [0024]; all drawings & US 2003/0085853 A1	1, 7 4
A	JP 2001-172696 A (Hitachi, Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claims 1, 2; all drawings (Family: none)	1, 2, 6
A	JP 2003-96448 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims 1, 2; all drawings (Family: none)	1, 2, 6, 7
A	JP 2002-121551 A (Hitachi, Ltd.), 26 April, 2002 (26.04.02), Claims 1, 14; all drawings & US 2002/0063511 A1	1, 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2004/009506**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009506

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

For the reasons stated below, this international application contains six inventions which do not satisfy the requirement of unity of invention.

Main Invention: Claim 1 and a part of claim 5 depending on claim 1
Second Invention: A part of claim 6 depending on claim 1

Third Invention: Claim 2 and respective parts of claim 5 and claim 6 depending on claim 2

Fourth Invention: Claim 3

Fifth Invention: Claim 4

Sixth Invention: Claim 7

Having been carried out on claim 1 and a part of claim 5 depending on claim 1 as "the invention first mentioned in the claims (main invention)", the international search has revealed that the technical feature of the main invention is not novel since it is disclosed as a prior art in document JP 10-88126 A (Kasei Optonix, Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98), claim 1 and all the drawings.

Consequently, the technical feature of the main invention cannot be considered as "a special technical feature" within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Since "(apparent) special technical features" of the second invention, the third invention, the fourth invention, the fifth invention and the sixth invention in comparison with the above-mentioned prior art are different from one another, it cannot be considered that there is a technical relationship among the second invention, the third invention, the fourth invention, the fifth invention and the sixth invention involving one or more of the same or corresponding special technical features.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/009506

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int.Cl' H01J11/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int.Cl' H01J11/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-88126 A (化成オプトニクス株式会社) 1998. 04. 07, 【請求項1】 , 【0001】 , 全図 (ファミリーなし)	1, 5
Y		2-4, 6, 7
X	JP 2001-335777 A (株式会社東芝) 2001. 12. 04, 【請求項1, 2】 , 【0050】 , 全図	1, 6, 7
Y	& US 2002/0041145 A1	2
X	JP 2002-279907 A (コーンクリッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ウイ) 2002. 09. 27, 【0039】 , 全図	1
Y	& US 2002/0113542 A1	3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
22. 09. 2004国際調査報告の発送日
12.10.2004国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号特許庁審査官（権限のある職員）
小川亮

2G 3006

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 2003-142005 A (株式会社日立製作所) 2003. 05. 16, 【請求項4】 , 【0024】 , 全図	1, 7
Y	& US 2003/0085853 A1	4
A	JP 2001-172696 A (株式会社日立製作所) 2001. 06. 26, 【請求項1, 2】 , 全図 (ファミリーなし)	1, 2, 6
A	JP 2003-96448 A (住友化学工業株式会社) 2003. 04. 03, 【請求項1, 2】 , 全図 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 7
A	JP 2002-121551 A (株式会社日立製作所) 2002. 04. 26, 【請求項1, 14】 , 全図 & US 2002/0063511 A1	1, 4

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページを参照

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

以下の理由により、この国際出願は発明の単一性の要件を満たさない6つの発明を含む。

主発明

「請求の範囲1、請求の範囲5のうち請求の範囲1に従属する部分」

第2発明

「請求の範囲6のうち請求の範囲1に従属する部分」

第3発明

「請求の範囲2、請求の範囲5、6のうち請求の範囲2に従属する部分」

第4発明

「請求の範囲3」

第5発明

「請求の範囲4」

第6発明

「請求の範囲7」

請求の範囲1、請求の範囲5のうち請求の範囲1に従属する部分を「最初に記載されている発明（「主発明」）」として調査を行った結果、主発明の技術的特徴は、先行技術として、文献JP 10-88126 A（化成オプトニクス株式会社）1998.04.07, 【請求項1】，全図に開示されているから新規でないことが明らかとなった。

したがって、主発明の技術的特徴は、PCT規則13.2の第2文の意味において「特別な技術的特徴」とは認められない。

また、第2発明、第3発明、第4発明、第5発明、第6発明と上記先行技術との比較における「（当座の）特別な技術的特徴」はそれぞれ異なっているので、第2発明、第3発明、第4発明、第5発明、第6発明の間に一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係が存在するとは認められない。